

PATENT
81872.0056
Express Mail Label No. EV 324 111 287 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

SUGAWARA, et al.

Serial No: Not Assigned

Filed: February 18, 2004

For: Photoelectric Conversion Device and
Method of Manufacturing the Device

Art Unit: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application No. 2003-040322, which was filed February 18, 2003, and application No. 2003-086064, which was filed March 26, 2003, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

Date: February 18, 2004

By: 

Anthony J. Orler
Registration No. 41,232
Attorney for Applicant(s)

500 South Grand Avenue, Suite 1900
Los Angeles, California 90071
Telephone: 213-337-6700
Facsimile: 213-337-6701

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 8 日
Date of Application:

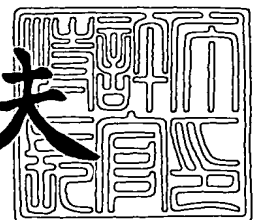
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 4 0 3 2 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 0 3 2 2]

出 願 人 京セラ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 28541

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野 1 1 6 6 番地の 6 京セラ
株式会社滋賀八日市工場内

【氏名】 菅原 信

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野 1 1 6 6 番地の 6 京セラ
株式会社滋賀八日市工場内

【氏名】 旗手 淳雄

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野 1 1 6 6 番地の 6 京セラ
株式会社滋賀八日市工場内

【氏名】 瀬戸口 晶子

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野 1 1 6 6 番地の 6 京セラ
株式会社滋賀八日市工場内

【氏名】 有宗 久雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006633

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

【氏名又は名称】 京セラ株式会社

【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005337

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】**【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一方の電極となる基板上に、第 1 導電型の結晶質半導体粒子を多数配設し、この結晶質半導体粒子上に第 2 導電型の半導体層を形成し、この結晶質半導体粒子間に絶縁物質を介在させて上部電極を形成した光電変換装置において、前記結晶質半導体粒子上のみに前記第 2 導電型の半導体層を設けるとともに、この第 2 導電型の半導体層中の微量元素の濃度が前記結晶質半導体粒子側で低くなるように勾配を設けたことを特徴とする光電変換装置。

【請求項 2】 前記第 2 導電型の半導体層の膜厚が 5 nm 以上 1 0 0 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換装置

【請求項 3】 前記第 2 導電型の半導体層の微量元素の低濃度側が真性半導体層であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換装置。

【請求項 4】 前記結晶質半導体粒子と前記第 2 導電型の半導体層の間に酸化層又は窒化層を形成することを特徴とする請求項 1 記載の光電変換装置。

【請求項 5】 前記基板がアルミニウム又はアルミニウム合金であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換装置。

【請求項 6】 一方の電極となる基板上に、第 1 導電型の結晶質半導体粒子を多数配設し、この結晶質半導体粒子上に第 2 導電型の半導体層を形成し、この結晶質半導体粒子間に絶縁物質を介在させて上部電極を形成する光電変換装置の製造方法において、前記第 2 導電型の半導体層をその層中の微量元素が低濃度から高濃度になるように濃度勾配をつけて形成した後に前記絶縁層を形成することを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【請求項 7】 前記第 2 導電型の半導体層を形成した後に前記基板上の前記第 2 導電型の半導体層を除去することを特徴とする請求項 6 記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 8】 前記基板がアルミニウム又はアルミニウム合金であり、前記基板上の半導体層を除去する工程がフッ酸、塩酸、硫酸または磷酸によるエッチングであることを特徴とする請求項 7 記載の光電変換装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は太陽光発電に使用される光電変換装置及びその製造方法に関し、特に結晶質半導体粒子を用いた光電変換装置及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

省シリコン原料の低コストな次世代太陽電池の出現が強く望まれている。省資源に有利な粒形もしくは球形のシリコン結晶粒子を用いる従来の光電変換装置を図2に示す（例えば特許文献1参照）。この光電変換装置は、基板1上に低融点金属層8を形成し、この低融点金属層8上に半導体粒子3を配設し、この半導体粒子3上に第2導電型の非晶質半導体層4と透明導電層5を上記低融点金属層8との間に絶縁層2を介して形成する光電変換装置が開示されている。

【0003】

また、図3に示すように、金属電極1上にアルミニウムペースト10を形成し、このアルミニウムペースト10上に半導体粒子3を配設し、この半導体粒子3上に第2導電型の微結晶半導体層9と透明電極層5を上記アルミニウムペースト10との間に絶縁層2を介して形成する光電変換装置が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【0004】

〔特許文献1〕

特許第2641800号公報

〔特許文献2〕

特開平3-228379号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、図2に示す従来の光電変換装置では、半導体粒子3上の絶縁層2を研磨して半導体粒子3を露出させ、その露出させた表面に第2導電型の非晶質半導体層4を形成してPN接合を形成する。そのためにPN接合界面に研磨に

よる物理的ダメージが残り、PN接合の品質が低下して変換効率が低下するとともに、このような研磨工程は生産性が悪いという問題点があった。

【0006】

また、図3に示す従来の光電変換装置でも研磨により半導体粒子3を露出させた面にPN接合を形成するために、PN接合の品質が低下して変換効率が低下するとともに、このような研磨工程は生産性が悪いという問題点があった。

【0007】

本発明は上記従来技術における問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は高い変換効率且つ高い生産性を有する光電変換装置の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の請求項1に係る光電変換装置によれば、一方の電極となる基板上に、第1導電型の結晶質半導体粒子を多数配設し、この結晶質半導体粒子上に第2導電型の半導体層を形成し、この結晶質半導体粒子間に絶縁物質を介在させて上部電極を形成した光電変換装置において、前記結晶質半導体粒子上のみに前記第2導電型の半導体層を設けるとともに、この第2導電型の半導体層中の微量元素の濃度が前記結晶質半導体粒子側で低くなるように勾配を設けたことを特徴とする。

【0009】

上記光電変換装置では、前記第2導電型の半導体層の膜厚が5nm以上100nm以下であることが望ましい。

【0010】

上記光電変換装置では、前記第2導電型の半導体層の微量元素の低濃度側が真性半導体層であることが望ましい。

【0011】

上記光電変換装置では、前記結晶質半導体粒子と前記第2導電型の半導体層の間に酸化層又は窒化層を形成することが望ましい。

【0012】

上記光電変換装置では、前記基板がアルミニウム又はアルミニウム合金であることが好ましい。

【0013】

請求項6に係る光電変換装置の製造方法によれば、一方の電極となる基板上に、第1導電型の結晶質半導体粒子を多数配設し、この結晶質半導体粒子上に第2導電型の半導体層を形成し、この結晶質半導体粒子間に絶縁物質を介在させて上部電極を形成した光電変換装置の製造方法において、前記第2導電型の半導体層をその層中の微量元素が低濃度から高濃度になるように濃度勾配をつけて形成した後、前記絶縁層を形成することを特徴とする。

【0014】

上記光電変換装置の製造方法は、前記第2導電型の半導体層を形成した後に前記基板上的前記第2導電型の半導体層を除去することが望ましい。

【0015】

上記光電変換装置の製造方法は、前記基板がアルミニウム又はアルミニウム合金であり、前記基板上の半導体層を除去する工程がフッ酸、塩酸、硫酸または燐酸によるエッチングであることが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、図面に基づいて本発明を詳細に説明する。

図1は本発明に係る光電変換装置の一実施形態を示す断面図であり、1は基板、2は絶縁層、3は第1導電型の結晶質半導体粒子、4は第2導電型の半導体層、5は上部電極層である。

【0017】

基板1としては、金属、ガラス、セラミック及び樹脂等が用いられる。好ましくは、銀、アルミニウム、銅等の高反射金属である。基板1の反射率が大いことで、基板1で光を反射させて粒状結晶シリコン3へより多くの光を導くことができ、変換効率が向上するために好ましい。また、基板1として絶縁体を用いる場合には、基板1の表面に下部電極となる導電層を形成する必要がある。この導電層は、高反射材料であることが好ましい。また、基板1はアルミニウム又はア

ルミニウム合金であることが好ましい。基板 1 がアルミニウム又はアルミニウム合金である場合、基板 1 上に形成した第 2 導電型の半導体層 4 をフッ酸、塩酸、硫酸またはリン酸による処理により除去可能となるため好ましい。これは、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板 1 をエッチングすることで、基板 1 上に形成した第 2 導電型の半導体層 4 を基板 1 の表層ごと剥離することができるためと考えられる。また、基板 1 表面は粗面であることが好ましい。基板 1 表面が粗面でない場合、基板 1 上に形成した第 2 導電型の半導体層 4 を除去しにくいからである。

【0018】

絶縁層 2 は、正極と負極の分離を行うために結晶質半導体粒子 3 間に充填する。絶縁層 2 としては、ガラス材料、樹脂材料、無機有機複合材料等である。絶縁層 2 は第 2 導電型の半導体層 4 を形成した後に形成する。第 2 導電型の半導体層 4 は結晶質半導体粒子 3 上にそれぞれ独立して形成されるだけであり、後述する上部電極層 5 で相互に接続される。絶縁物質 2 を形成する前に P N 接合を形成することにより、絶縁層 2 を除去する工程が不要となること、更に絶縁層 2 を除去することによる欠陥や絶縁層 2 による汚染が原因で P N 接合の品質を低下させることが無く、高い変換効率が実現できる。絶縁層 2 の波長 400 nm ~ 1200 nm の透過率は 70 % 以上であることが好ましい。透過率が 70 % 以下のとき、粒状結晶シリコンへ入射する光の量が減少して変換効率が低下するため好ましくない。

【0019】

第 1 導電型の結晶質半導体粒子 3 は、シリコン、ゲルマニウム等からなるが、半導体 3 に添加して P 型又は n 型を呈する B、P、Al、As、Sb 等を含んでもよい。前記結晶質半導体粒子 3 は、気相成長法、アトマイズ法、直流プラズマ法等で形成可能であるが、非接触環境下に融液を落下させる融液落下法が好ましい。また、第 1 導電型の結晶質半導体粒子 3 は p 型であることが好ましい。例えば、半導体材料に添加して p 型を呈する B、Al を $1 \times 10^{14} \sim 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度添加したものである。

【0020】

第2導電型の半導体層4は、プラズマCVD法、触媒CVD法、スパッタリング法等で形成する。この結晶質半導体粒子3上のみならず第2導電型の半導体層4を形成する。結晶質半導体粒子3上のみではなく、絶縁層2上にも第2導電型の半導体層4を形成するとき光吸収ロスが大きくなり、結晶質半導体粒子3へ入射する光が減少するため好ましくない。また、第2導電型の半導体層4を絶縁層2を形成する前に形成することが好ましい。第2導電型の半導体層4を絶縁層2を形成した後に形成するとpn接合面積が絶縁層の形状によって決定されるため好ましくない。第2導電型の半導体層4で結晶質半導体粒子3表面を覆うことにより表面再結合を低減させ変換効率が向上するため好ましい。

【0021】

また、第2導電型の半導体層4の微量元素は、濃度勾配を有する。微量元素の濃度は、結晶質半導体粒子3側で低く、膜厚方向に順次濃度が高く形成する。微量元素は、例えば、半導体材料に添加してp型又はn型を呈するB、P、Al、As、Sbの他、酸素、窒素、炭素、水素等である。第2導電型の半導体層4の微量元素濃度を結晶質半導体粒子3側で低く形成することにより、第2導電型の半導体層4を介して基板1へ流れるリーク電流の低減、結晶質半導体粒子3の表面再結合の低減、絶縁層2との密着性向上、上部電極膜5との密着性向上、上部電極膜5と半導体層4間の直列抵抗の低減に効果がある。特に、B、P、Al、As、Sbの濃度勾配は第2導電型の半導体層4を介して基板1へ流れるリーク電流の低減、結晶質半導体粒子3の表面再結合の低減、上部電極膜5と半導体層4間の直列抵抗の低減に効果大きい。また、酸素、窒素、炭素、水素の濃度勾配は絶縁層2との密着性向上、上部電極膜5との密着性向上に効果大きい。また、第2導電型の半導体層4の微量元素濃度は、例えば結晶質半導体粒子3側で $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 程度であり、上部電極側で $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 程度である。微量元素の制御方法として、半導体層4形成時に微量元素を含むガスを添加する方法、半導体層4形成後に微量元素を含む雰囲気下で加熱処理する方法等がある。また、前記第2導電型の半導体層4の微量元素の低濃度側は真性半導体層であることが望ましい。

【0022】

第2導電型の半導体層4の膜厚は5nm以上100nm以下であることが好ましい。第2導電型の半導体層4の膜厚が5nm未満のとき、第2導電型の半導体層4の膜が島状に形成され、半導体層4の被覆不良箇所が発生するため好ましくない。第2導電型の半導体層4の膜厚が60nmを超えると、第2導電型の半導体層4を通して下部電極にながれるリーク電流が大きくなり且つ第2導電型の半導体層4の光吸収が大きくなり、変換効率が低下するため好ましくない。また、半導体層4は膜厚分布を有することが好ましい。半導体粒子3の上部と下部で半導体層4が膜厚分布を有することが好ましい。下部の膜厚は上部の70%未満であることが好ましい。更に好ましくは50%未満である。下部の膜厚を薄くすることにより第2導電型の半導体層4を通して下部電極にながれるリーク電流が小さくなるため好ましい。また、結晶質半導体粒子3と第2導電型の半導体層の間に酸化層又は窒化層を形成することが望ましい。また、第2導電型の半導体層は非晶質、微結晶質、ナノ結晶質いずれであってもよい。

【0023】

また、本発明は単一接合型の光電変換装置に限ったものではなく、複数の接合を有する光電変換装置においても同様の効果を呈する。複数の接合を有する光電変換装置として、例えば、p型結晶半導体粒子上にn型微結晶質半導体層を形成し、その上に中間層を介してp型非晶質半導体層、I型非晶質半導体層、n型非晶質半導体層を順次形成したタンデム型光電変換装置等であってもよい。

【0024】

上部電極膜5は、酸化錫、酸化インジウム等をスパッタリング法等で形成する。膜厚及び屈折率を調整することにより反射防止効果を持たせることも可能である。更に、その上に銀又は銅ペーストを用いた適切なパターンで補助電極を形成してもよい。

【0025】

【実施例】

次に、本発明の光電変換装置の具体例を説明する。

まず、アルミニウム基板1上に平均粒径200 μ mの粒状結晶p型シリコン3を密に1層配設し、加熱して基板1と粒状結晶シリコン3を溶着させた。次に、

n型非晶質半導体層 4 をプラズマ CVD 法により基板温度 200℃で膜厚方向にリン濃度を変化させて 40 nm 成膜し、電気特性を評価した結果を表 1 にまとめる。次に、フェノール樹脂を粒状結晶シリコン間に充填させ 200℃に加熱焼成して絶縁層 2 を形成した。その上に酸化錫からなる上部電極膜 5 を 100 nm 形成して評価した。

【0026】

【表 1】

試料No.	n型半導体層の半導体粒子側リン濃度 (atoms/cm ³)	n型半導体層の上部電極側リン濃度 (atoms/cm ³)	変換効率 (%)
1	1×10^{16}	1×10^{20}	11.3
2	1×10^{16}	5×10^{20}	11.5
3	1×10^{16}	1×10^{21}	12.1
4	1×10^{17}	5×10^{20}	11.2
5	1×10^{18}	5×10^{20}	10.9
6 ※	1×10^{16}	1×10^{16}	3.5
7 ※	1×10^{17}	1×10^{16}	2.7
8 ※	1×10^{17}	1×10^{17}	4.8
9 ※	1×10^{20}	1×10^{20}	7.0
10 ※	1×10^{20}	5×10^{18}	5.5

※の試作 No. のものは本発明の範囲外である。

【0027】

上記結果から分かるように、n型半導体層 4 を絶縁層形成前に形成し、n型半導体層が濃度勾配を有し、n型半導体層 4 の結晶質半導体粒子側のリン濃度が低いとき変換効率が向上する。

【0028】

次に、アルミニウム・シリコン合金基板 1 上に平均粒径 500 μm の粒状結晶 p 型シリコン 3 を密に 1 層配設し、加熱して基板 1 と粒状結晶シリコン 3 を溶着させた。次に、n型混晶質半導体層 4 をプラズマ CVD 法により基板温度 150℃で膜厚方向に酸素濃度を変化させて 30 nm 成膜し、信頼性を評価した結果を表 2 にまとめる。次に、ポリイミド樹脂を粒状結晶シリコン間に充填させ 200℃に加熱焼成して絶縁層 2 を形成した。その上に ITO からなる上部電極膜 5 を

90 nm 形成して評価した。信頼性の評価方法は、80℃90%RH環境で3000時間放置した後の電気特性変化を測定評価した。

【0029】

【表2】

試料No.	n型半導体層の半導体粒子側酸素濃度 (atoms/cm ³)	n型半導体層の上部電極側酸素濃度 (atoms/cm ³)	80℃90%3000時間後の変換効率 (%)
11	1×10^{17}	1×10^{19}	12.1
12	1×10^{17}	5×10^{19}	12.0
13	1×10^{17}	1×10^{20}	12.2
14	1×10^{18}	1×10^{20}	11.5
15	1×10^{19}	1×10^{20}	11.4
16 ※	1×10^{17}	1×10^{17}	4.1
17 ※	1×10^{20}	1×10^{20}	4.7
18 ※	1×10^{19}	1×10^{19}	6.3
19 ※	1×10^{20}	1×10^{17}	2.2
20 ※	1×10^{20}	5×10^{18}	3.4

※の試作 No のものは本発明の範囲外である。

【0030】

上記結果から分かるように、n型半導体層4を絶縁層形成前に形成し、第2導電型の半導体層が濃度勾配を有し、n型半導体層4の結晶質半導体粒子側の酸素濃度が低いとき高い信頼性が実現する。

【0031】

【発明の効果】

以上のように、本発明の光電変換装置によれば、一方の電極となる基板上に、第1導電型の結晶質半導体粒子を多数配設し、この結晶質半導体粒子上に第2導電型の半導体層を形成し、この結晶質半導体粒子間に絶縁物質を介在させて上部電極を形成した光電変換装置において、上記第2導電型の半導体層を上記結晶質半導体粒子上のみに設けるとともに、この第2導電型の半導体層中の微量元素の濃度が上記結晶質半導体粒子側で低くなるように勾配を設けたことから、高い変換効率と高い信頼性が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の光電変換装置を示す断面図である。

【図 2】

従来の光電変換装置を示す断面図である。

【図 3】

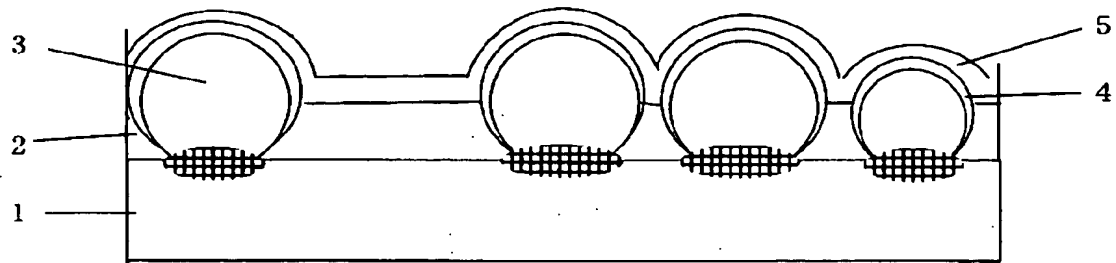
従来の他の光電変換装置を示す断面図である。

【符号の説明】

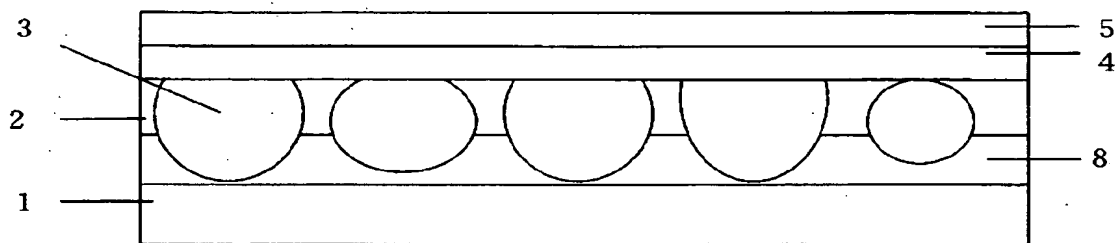
- 1 基板
- 2 絶縁層
- 3 第 1 導電型の結晶質半導体粒子
- 4 第 2 導電型の半導体層
- 5 保護膜
- 6 透明導電層
- 7 第 2 導電型の非晶質半導体層
- 8 低融点金属層
- 9 第 2 導電型の微結晶半導体層
- 1 0 アルミニウムペースト

【書類名】 図面

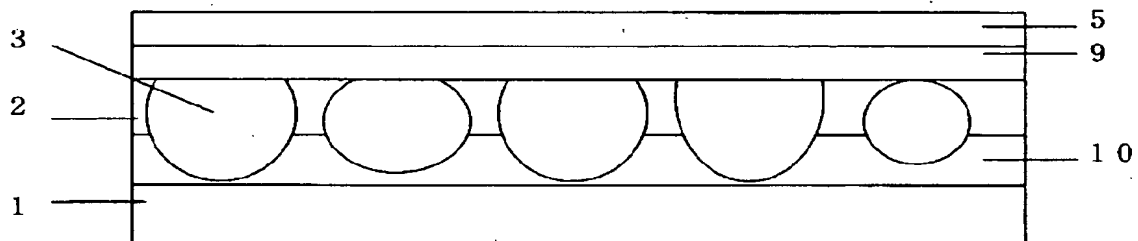
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の結晶質半導体粒子を用いた光電変換装置では低変換効率であった。

【解決手段】 一方の電極となる基板 1 上に、第 1 導電型の結晶質半導体粒子 3 を多数配設し、この結晶質半導体粒子 3 上に第 2 導電型の半導体層 4 を形成し、この結晶質半導体粒子 3 間に絶縁物質 2 を介在させて上部電極 5 を形成した光電変換装置であって、上記結晶質半導体粒子 3 上のみに上記第 2 導電型の半導体層 4 を設けるとともに、この第 2 導電型の半導体層 4 中の微量元素の濃度が上記結晶質半導体粒子 3 側で低くなるように勾配を設けた。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 0 3 2 2
受付番号	5 0 3 0 0 2 5 8 8 8 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 2月18日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 0 3 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 京都府京都市山科区東野北井ノ上町 5 番地の 2 2
 氏 名 京セラ株式会社

2. 変更年月日 1 9 9 8 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 氏 名 京セラ株式会社